



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 43 10 366 C 1

⑤① Int. Cl.⁵:
C 23 C 18/16
C 25 D 21/16
B 01 D 61/42

⑳ Aktenzeichen: P 43 10 366.9-45
㉔ Anmeldetag: 30. 3. 93
㉕ Offenlegungstag: —
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 13. 10. 94

DE 43 10 366 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉗ Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung eV, 80636 München, DE

㉘ Vertreter:

Pfenning, J., Dipl.-Ing., 10707 Berlin; Meinig, K.,
Dipl.-Phys., 80336 München; Butenschön, A.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anwälte; Bergmann, J.,
Dipl.-Ing., Pat.- u. Rechtsanw., 10707 Berlin; Nöth, H.,
Dipl.-Phys., 80336 München; Hengelhaupt, J.,
Dipl.-Ing., 01097 Dresden; Kraus, H., Dipl.-Phys.;
Reitzle, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,
80336 München

㉙ Erfinder:

Krumbholz, Christian, Dipl.-Ing., 7120
Bietigheim-Bissingen, DE

㉚ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	30 43 066 A1
DE	26 50 912 A1
DE	26 41 905 A1
US	43 24 629
EP	0 15 737

JP-A 63-7382, Pat.Abstr. JP, C-504, 15.6.88, Vol. 12,
Nr. 209;
JP-A 57-32360, Pat.Abstr. JP, C-107, 11.6.82, Vol. 6,
Nr. 102;

㉛ Verfahren zum Regenerieren von wässrigen, außenstromlos arbeitenden Beschichtungsbädern

㉜ Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung
zum Regenerieren von wässrigen, außenstromlos arbeiten-
den Beschichtungsbädern zur Metallbeschichtung mittels
Metallionen und eines Reduktionsmittels, wobei eine Kombi-
nation eines Ionenaustauscher-Prozesses mit den Elektro-
denreaktionen der Elektrolyse vorgeschlagen wird.

DE 43 10 366 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Regenerieren von wäßrigen, außenstromlos arbeitenden Beschichtungsbädern zur Metallbeschichtung mittels Cu, Ag, Ni oder Au und Hypophosphit als Reduktionsmittel.

In der Oberflächentechnik werden vermehrt Beschichtungstechnologien eingesetzt, die wäßrig gelöste NE-Metallionen aufgrund einer chemischen Reduktion mittels eines geeigneten Reduktionsmittels auf Metallen zur Abscheidung bringen. Als Reduktionsmittel werden dabei u. a. Hypophosphit und Borhydrid eingesetzt. Insbesondere für die Nickelabscheidung werden die vorstehend bezeichneten Reduktionsmittel verwendet.

Die mit der Metallabscheidung simultan verlaufende Oxidation des Reduktionsmittels Hypophosphit bzw. Borhydrid auf die Stufe des Orthophosphit bzw. Borats bedingt dabei neben einer Nachschärfung der auf den Werkstückoberflächen abgeschiedenen Metallionen eine stöchiometrisch äquivalente Zufuhr von Hypophosphit bzw. Borhydrid ins außenstromlos arbeitende Galvanikbad. Die Folge davon ist, daß die Konzentration an Hypophosphit abnimmt und diejenige an Orthophosphit ständig steigt.

Dieser Umstand und die weiteren potentiellen Störkomponenten in einem Galvanikbad, wie z. B. organische Abbauprodukte oder auch andere Metallionen, die durch die Nachschärfchemikalien mit zugeführt werden, bedingen einen frühzeitigen vollständigen Badwechsel. In der Literatur werden zur Lösung dieser Problematik verschiedene Verfahrensweisen empfohlen.

Einerseits wird vorgeschlagen, Beschichtungsbäder mit einer Vorrichtung zur Steuerung der Zusammensetzung des Bades zu versehen, in der Weise, daß kontinuierlich verbrauchbare Bestandteile (Reduktionsmittel, Metallionen) zugeführt werden und daß andererseits nicht verbrauchbare Bestandteile, die zur Stabilisierung des Bades enthalten sind (z. B. Komplexbildner) nach einer bestimmten Standzeit aus dem Bad entnommen werden und wieder neu zugeführt werden, damit die Nebenprodukte aus dem System entfernt werden (DE 30 43 066).

Andererseits werden z. B. für verbrauchte Ätzlösungen elektrochemische Verfahren zur Regenerierung empfohlen:

In der DE-OS 25 37 757 wird vorgeschlagen, zur elektrolytischen Regeneration eines Ätzmittels eine Elektrolysezelle zu verwenden, welche durch ein Diaphragma in eine Anodenkammer und eine Kathodenkammer unterteilt ist und wobei das zu regenerierende Ätzmittel durch die Kathodenkammer hindurchgeführt wird.

Weitere elektrochemische Regenerierv Verfahren für Ätzlösungen sind z. B. in der DE-OS 26 50 912 oder auch in der DE-OS 26 41 905 offenbart.

Weitere Regenerier-Verfahren sind bekannt, aus der EP 015 737, sowie der US-PS 4 324 629 und der JP-A 63-007 382 und der JP-A 57-032 360. Alle diese vorbekannten Regenerier-Verfahren betreffen jedoch ausschließlich Methoden zum Regenerieren von wäßrigen, außenstromlos arbeitenden Bädern mittels Elektrodialyse.

Die Verfahren des Standes der Technik sind allerdings nicht in der Lage, in einem Prozeß die Störkomponenten abzutrennen und das Reduktionsmittel Hypophosphit zu regenerieren, so daß eine vollständige Rückführung der Beschichtungslösung in den Ausgangsprozeß möglich wird.

Hier setzt die vorliegende Erfindung ein, deren Aufgabe es ist, eine Vorrichtung und ein Verfahren anzugeben, mit der es möglich werden soll, Störkomponenten abzutrennen und das Reduktionsmittel Hypophosphit zu regenerieren, so daß die Standzeiten von außenstromlos arbeitenden Oberflächenbeschichtungssystemen deutlich gegenüber dem Stand der Technik verlängert werden.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt hinsichtlich des Verfahrens durch die Merkmale des Anspruchs 1, bezüglich der Vorrichtung durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 11. Die Unteransprüche geben vorteilhafte Weiterbildungen an.

Erfindungsgemäß wird eine Kombination eines Ionenaustauschermembran-Prozesses mit den Elektrodenreaktionen der Elektrolyse vorgeschlagen. Dadurch können einerseits Störkomponenten abgetrennt und andererseits das Reduktionsmittel wieder zurückgewonnen werden.

Das vom Beschichtungsbad kommende Abwasser wird dazu in mindestens eine Elektrodialysezelle geleitet. Die Elektrodialysezelle nach der Erfindung ist aus mindestens vier Kammern aufgebaut. Das Beschichtungsbad wird dabei in die von den Anionenaustauschermembranen begrenzte Kammer eingeleitet. Die im Beschichtungsbad bei Hypophosphit als Reduktionsmittel enthaltenen Orthophosphit- bzw. Hypophosphitanionen treten dann durch das Anionenaustauschermembran hindurch und werden so von der restlichen Lösung abgetrennt. Die Anionen werden dabei in eine Kammer geführt, die von einer Kationenaustauschermembran begrenzt ist, so daß sie durch diese nicht hindurch zum Anodenraum treten können. Aus diesem Raum werden dann die Anionen in den Kathodenraum umgepumpt. Das verbrauchte Hypophosphit wird dann im Kathodenraum durch Reduktion regeneriert. Im Anschluß daran wird das regenerierte und das evtl. vorhandene unverbrauchte Hypophosphit aus dem Kathodenraum durch Elektrodialyse über eine Anionenaustauschermembran entfernt und wieder erneut dem Beschichtungsbad zugeführt. Gleichzeitig erfolgt in der Elektrodialysezelle noch die elektrochemische Wasserzersetzung. Bevorzugterweise wird die Abtrennung der oxidierten Form des Hypophosphit aus dem chemischen Metallbad und die Reduktion der oxidierten Form des Hypophosphit in ein und derselben Elektrodialysezelle durchgeführt.

Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, daß die zwei Teilprozesse Abtrennung und kathodische Reduktion getrennt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Stromausbeuten dieser beiden Teilprozesse ist diese Maßnahme vorteilhaft.

Wie bereits einleitend ausgeführt, besteht ein weiteres Badverwerfungskriterium im anwachsenden Metall- und Salzgehalt des außenstromlos arbeitenden Galvanikbades. Beim Einsatz von Hypophosphit als Reduktionsmittel ist es notwendig, Natriumhypophosphit und Nickelsulfat einzusetzen, um die gewünschte Chemikalie Nickelhypophosphit zu bilden. Damit ist aber ein ständiges Anwachsen des Natrium- bzw. Sulfatgehalts des

außenstromlos arbeitenden Galvanikbades verbunden.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung (Anspruch 4) wird vorgeschlagen, zur Lösung dieses Problems "gegenionfreie Nachschärfechemikalien" einzusetzen. Dazu wird z. B. für die Anwendung von Nickelhypophosphit als Reduktionsmittel dieses aus den preiswerten Grundchemikalien Nickelsulfat und Natriumhypophosphit mit Hilfe des Membranverfahrens hergestellt und dann in das Beschichtungsbad geleitet.

Das Grundprinzip entspricht dabei dem Abtrennprozeß mit Hilfe der Elektrodialyse, wie er vorstehend auch bei der Regenerierung von Hypophosphit beschrieben wird. Im Falle des Reduktionsmittels Nickelhypophosphit wird dazu Nickelsulfat in die entsprechenden Kammern einer Elektrodialysezelle eingepumpt und das Nickelsulfat in die Bestandteile Nickel und Sulfat aufgetrennt.

Analog dazu wird Natriumhypophosphit ebenfalls der Elektrodialysezelle zugeführt und in Phosphit und Natrium aufgetrennt. Durch entsprechendes Umpumpen aus den einzelnen Kammern wird dann Nickelhypophosphit gebildet, das in einem Vorratsbehälter gesammelt und je nach Bedarf dem Bad zugeführt wird.

Erfindungsgemäß läßt sich die eingangs beschriebene Verfahrensweise bei der Elektrodialyse bei der Aufarbeitung von außenstromlos arbeitenden Beschichtungsbädern auch noch für weitere Anwendungsgebiete einsetzen.

Vor allem aufgrund der Tatsache, daß aufgrund der erfindungsgemäßen Abtrennung der Störionen und der Regenerierung des Hypophosphits die Standzeit der Beschichtungsbäder wesentlich verlängert wird, fallen zu den Halbkonzentraten aus Vorspülen bzw. Spülkaskaden Konzentrate an, die abwassertechnisch nicht nur aufgrund hoher CSB-Werte, sondern auch durch hohe schwer auszufällende Nickelgehalte problematisch aufzuarbeiten sind.

Auch hierzu läßt sich die vorstehend beschriebene Verfahrensweise bei der Elektrodialyse anwenden. Dazu wird das aufzuarbeitende Bad, z. B. ein Bad aus Nickel und Abfallösungen in eine Elektrodialysezelle geleitet. Diese Elektrodialysezelle ist nun eine Zwei-Kammer-Zelle, d. h. bestehend aus einer Anode, einer Kathode und einer Kationenaustauschermembrane. Das Halbkonzentrat bzw. Konzentrat wird nun in den Anodenraum, d. h. den Raum der zwischen Anode und Kationenaustauschermembrane gebildet wird, eingeleitet. Die enthaltenen Kationen (z. B. Nickel) treten nun durch die Kationenaustauschermembrane hindurch und werden im Kathodenraum reduziert und als Nickel abgeschieden. Die im Anodenraum verbliebenen Reduktionsmittel Hypophosphit oder Orthophosphit werden entsprechend aufoxidiert und dem Abwasser zugeführt. Diese Anordnung einer Membranelektrolyse erlaubt es somit, nickelhaltige Elektrolyte phosphorfrei, kathodisch abscheiden zu können. Kernstück dabei ist eine Kationenaustauschermembrane, die lediglich permeabel für Kationen ist, jedoch nahezu vollständig impermeabel für entsprechende Anionen.

Das vorstehend beschriebene erfindungsgemäße Verfahren zur Abtrennung von Störionen und Regeneration des Hypophosphit ist dabei entweder kontinuierlich oder im Chargenbetrieb anzuwenden. Somit kann einerseits das Bad kontinuierlich durch die Elektrodialyseeinrichtung geführt werden, oder jeweils 5—50% des Beschichtungsbades. Andererseits ist es genauso möglich, das Badvolumen vollständig zu regenerieren und dann wiederum der Verwendung zuzuführen.

Das vorstehend beschriebene Verfahren eignet sich zur Regenerierung von Beschichtungsbädern, die als Metallionen Kupfer-, Nickel-, Silber- oder Goldionen enthalten. Besonders bevorzugt ist die Anwendung für Kupfer- und Nickelionen-enthaltende Beschichtungsbäder mit Reduktionsmittel Hypophosphit.

Die Erfindung betrifft gleichfalls die entsprechenden Vorrichtungen zur Durchführung des Verfahrens. Bevorzugt ist es dabei, daß der Anoden- und/oder Kathodenraum elektrisch leitfähige und/oder elektrisch inerte Partikel aufweist. Durch diese Partikelschüttung wird erreicht, daß die Oberfläche im Kathoden- bzw. Anodenraum entscheidend vergrößert wird, so daß ein größerer Durchsatz pro Dialysezelle erreichbar ist. Zusätzlich wird durch diese Maßnahme eine größere Effizienz der Oxidation bzw. Reduktion erreicht. Diese Maßnahme ist auch dazu geeignet, daß Reaktionsgleichgewicht zwischen Oxidation und/oder Reduktionsreaktion zu beeinflussen.

Bevorzugterweise besteht das Kathodenmaterial aus Kupfer oder Edelstahl und das Anodenmaterial aus platinisiertem Titan.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Beispiels und 4 Figuren näher erläutert.

Fig. 1 zeigt das einstufige Verfahren mittels der Elektrodialyse zur Entfernung von Störionen und zur Regenerierung von Orthophosphit.

Fig. 2 zeigt den zweistufigen Prozeß mit getrennter Verfahrensführung für die Entfernung und die Aufarbeitung des Reduktionsmittels.

Fig. 3 zeigt die Herstellung des Reduktionsmittels Nickelhypophosphit mittels der Elektrodialyse.

Fig. 4 zeigt eine Prinzipskizze der Aufarbeitung des entstehenden Halbkonzentrats bzw. Konzentrats mit Hilfe der Elektrodialyse.

Das Beispiel betrifft eine Beschichtungstechnologie zur Abscheidung von Nickel unter Zuhilfenahme von Hypophosphit als Reduktionsmittel. Die für dieses System wichtigen Reaktionsgleichgewichte und die Redox-Potentiale sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

5	4H^+	+	O_2	+	4e	\approx	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{E}^\circ =$	+1,229V
	Ni^{++}	+			2e	$=$	Ni°	$\text{E}^\circ =$	-0,257V
	H_3PO_4	+	2H^+	+	2e	$=$	$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{E}^\circ =$	-0,276V
10	H_3PO_3	+	2H^+	+	2e	$=$	$\text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{E}^\circ =$	-0,499V
	$2\text{H}_2\text{O}$	+			2e	$=$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$\text{E}^\circ =$	-0,809V

15 Je negativer das Redox-Potential der betreffenden Reaktanden, desto höher ist die reduzierende Wirkung des rechts des Gleichheitszeichens stehenden Reduktionsmittels.

In Tabelle 1 wurden außer den Reaktionsgleichgewichten für das System Nickel noch diejenigen der elektrochemischen Wasserzersetzung mit aufgenommen, da diese bei der Elektrodialyse ebenfalls berücksichtigt werden müssen.

20 Fig. 1 zeigt nun für den einstufigen Prozeß den Ablauf, wie er in einer Elektrodialysezelle stattfindet. Die vom Beschichtungsbad kommende abzutrennende und zu regenerierende Badlösung wird dabei in die durch die Anionenaustauschermembrane (AM) begrenzte Kammer geführt (siehe Pfeilrichtung in Fig. 1). Die zu regenerierenden Anionen und das ggf. nicht reduzierte Hypophosphit wird dann durch Elektrodialyse durch die Anionenaustauschermembrane (AM) in die benachbarte Kammer geführt (in Fig. 1 ist Orthophosphit durch OP und Hypophosphit durch HP gekennzeichnet). Diese benachbarte Kammer ist von einer Kationenaustauschermembrane (KM) begrenzt, so daß die Anionen nicht zur Anode geleitet werden können. Aus dieser Kammer wird dann die Lösung in den Kathodenraum umgepumpt und dort das Orthophosphit zu Hypophosphit reduziert. Das Hypophosphit tritt dann durch die Anionenaustauschermembran (AM) hindurch und wird zu seiner weiteren Verwendung zum Bad zurückgeführt.

30 Zur Vervollständigung sind in Fig. 1 noch die weiteren Reaktionsgleichgewichte, d. h. die elektrolytische Zersetzung von Wasser und die Bildung von Schwefelsäure aufgenommen.

Um für die OP^\ominus und HP^\ominus Ionen eine Aufnahmephase aufrechtzuerhalten, wird die Lösung aus dem Kathodenraum in die entsprechende Kammer umgepumpt.

Erfindungsgemäß ist es nun möglich, daß mehrere dieser Einheiten stapelweise hintereinandergeschaltet werden, um so eine größere Kapazität für die Aufarbeitung von Lösungen zu erreichen (Anspruch 15). Diese Kombination eines Ionenaustauschermembran-Prozesses mit den Elektrodenreaktionen der Elektrolyse ermöglicht nun somit erstmalig die selektive Abtrennung der unerwünschten, oxidierten Orthophosphatkomponente, deren Reduktion mit Hilfe des an der Kathode entstehenden Wasserstoffs.

40 Mit dem Einsatz von entsprechenden Ionenaustauschermembranen gelingt es, die somit wiedergewonnenen Reduktionsmittel zusammen mit anderen untergeordnet wandernden, anionischen Komponenten in das chemische Nickelbad zurückzuführen.

Fig. 2 zeigt nun die bevorzugte Ausführungsform, bei der die Teilprozesse Orthophosphitabtrennung und kathodische Reduktion aufgrund zunehmender unterschiedlicher Stromausbeuten voneinander getrennt sind. Die Vorrichtung besteht jeweils aus einer oder mehreren Elektrodialysezellen EDZ1, EDZ2, und ggf. EDZ3.

45 Die Zellen, die für die Abtrennung verantwortlich sind (EDZ1 und ggf. EDZ3) weisen dabei die folgende Anordnung von Anode (A), Kathode (K), Anionenaustauschermembran (AM), Kationenaustauschermembran (KM) und Kammern (K_i) auf, wobei n Werte von 1 bis 50 einnimmt:

A-K₁-KM-(K₂-AM-K₃-AM-K₄-KM)_n-K₅-K.

50 Die Werte n sind in Fig. 2 durch ovale ausgefüllte Symbole in der vorletzten Kammer ausgedrückt.

Das von dem Prozeß abgeleitete Beschichtungsbad wird nun in die Kammern von EDZ1 eingeleitet, die durch Anionenaustauschermembranen (AM) begrenzt sind.

Analog dem bei Fig. 1 beschriebenen Verfahren wird nun das Orthophosphit von den Metallionen, hier von Nickelionen, abgetrennt. Das Orthophosphit bzw. das noch vorhandene Hypophosphit wird dann einer zweiten Zelle (EDZ2) zugeführt und in dieser Zwei-Kammer-Zelle regeneriert. Das nun regenerierte Reduktionsmittel kann nun entweder der ersten (EDZ1) oder einer dritten Elektrodialysezelle (EDZ3) (nicht abgebildet) zugeführt werden, in der dann das Reduktionsmittel durch Elektrodialyse dem Beschichtungsbad, d. h. der erneuten Verwendung zugeführt wird.

60 Zum besseren Verfahrensablauf und zum Volumenausgleich ist vorgesehen, daß zwischen der EDZ1 und der EDZ2 ein Vorratsbehälter für das Ortho- und Hypophosphit geschaltet ist.

Erfindungsgemäß ist es nun genauso wie bei dem Verfahrensablauf nach Fig. 1 möglich, daß mehrere derartiger Zellen EDZ1 und/oder EDZ2 stapelweise hintereinandergeschaltet werden.

65 Fig. 3 zeigt nun eine Vorrichtung zur Herstellung des Reduktionsmittels Nickelhypophosphit. Diese Elektrodialysezelle (EDZ4) hat folgende Anordnung von Anode (A), Kathode (K), Anionenaustauschermembran (AM), Kationenaustauschermembran (KM) und Kammern (K_i):

A-K₁-KM-(K₂-AM-K₃-KM-K₄-AM-K₅-KM)_n-K₆-K.

Hierbei kann n Werte von 1 bis 50 einnehmen (Symbole in der vorletzten Kammer). Zur Bildung von Nickelhypophosphit wird nun Natriumhypophosphit aus dem entsprechenden Vorratsbehälter 1 in die entsprechenden Kammern, die jeweils von einer Kationen- und einer Anionenaustauschermembran begrenzt sind, eingeleitet. Gleichzeitig wird aus dem Vorratsbehälter 2 Nickelsulfat in die entsprechenden Kammern zugeführt.

Durch Anlegen einer Potentialdifferenz kommt es zu einer entsprechenden Wanderung der Ionen und zur Bildung des Nickelhypophosphits, das in einen Vorratsbehälter 3 zugeführt wird. Das bei dem Prozeß sich bildende Natriumsulfat wird dabei in einem weiteren Behälter 4 gesammelt. Aus dem Vorratsbehälter 3 wird dann das Nickelhypophosphit zum Bad geführt. Die Elektrodialysezelle EDZ4 kann dabei in Kombination mit den vorstehend beschriebenen Verfahrensweisen nach Fig. 1 und nach Fig. 2 als eine Art Modulbaustein angewendet werden. Dadurch wird die Standzeit des Bades noch einmal deutlich verlängert.

Fig. 4 zeigt die Elektrodialysezelle EDZ5. Mit dieser Zelle ist es nun möglich, die nach Prozeßablauf bei der Beschichtung anfallende metallische hochwertige Nickellösung aus den Abfallösungen abzutrennen. Dazu wird ebenfalls wiederum eine Elektrodialysezelle angewandt, die für diesen Anwendungsfall allerdings nur aus zwei Kammern besteht. Der Anoden- und Kathodenraum ist dabei durch eine Kationenaustauschermembran (KM) getrennt. Die aufzuarbeitende Lösung wird dabei in den Anodenraum eingeführt. Das in dieser Lösung enthaltene Nickel wird durch die Kationenaustauschermembran (KM) in den Kathodenraum geführt und dort zu Nickel abgeschieden. Gleichzeitig wird im Anodenraum das Hypophosphit bzw. Orthophosphit zu entsprechenden Spezies oxidiert, die dann in das Abwasser geleitet werden können. Auch bei der EDZ5 handelt es sich wieder um einen Modulbaustein, der jeweils in Kombination mit den vorstehend beschriebenen Verfahrensweisen angewandt werden kann.

Selbstverständlich ist es möglich, wenn es erforderlich ist, mehrere EDZ5 hintereinanderschalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Regenerieren von wäßrigen, außenstromlos arbeitenden Beschichtungsbädern zur Metallbeschichtung mittels Metallionen und eines Reduktionsmittels, welches in reduzierter und in oxidierter Form jeweils als Anion vorliegt, wobei das zu regenerierende Beschichtungsbad Cu, Ni, Ag oder Au Metallionen, verbrauchtes und gegebenenfalls unverbrauchtes Hypophosphit als Reduktionsmittel, die dafür jeweils erforderlichen Gegenionen sowie gegebenenfalls weitere Bestandteile enthält, mit folgenden Merkmalen:

- das Beschichtungsbad wird in eine oder mehrere mit Kationen und Anionenaustauschermembranen ausgestattete Elektrodialysezellen geleitet, an die eine Potentialdifferenz anlegbar ist und deren Anodenraum durch eine Kationenaustauschermembran begrenzt wird;
- verbrauchtes und unverbrauchtes Hypophosphit wird durch Elektrodialyse über eine Anionenaustauschermembran aus dem Beschichtungsbad entfernt und in den Kathodenraum geleitet;
- verbrauchtes Hypophosphit wird im Kathodenraum durch Reduktion regeneriert;
- regeneriertes und unverbrauchtes Hypophosphit wird aus dem Kathodenraum entfernt und durch Elektrodialyse über eine Anionenaustauschermembran dem Beschichtungsbad, d. h. erneut der Verwendung zugeführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung und die Regenerierung des Hypophosphits in derselben Elektrodialysezelle durchgeführt wird, in dem man eine oder mehrere Elektrodialysezellen einsetzt, deren Kathodenraum jeweils durch eine Anionenaustauschermembran begrenzt ist, und in dem man unverbrauchtes und regeneriertes Hypophosphit aus dem Kathodenraum durch Elektrodialyse über die Anionenaustauschermembran entfernt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung und die Regenerierung des Hypophosphits in verschiedenen Elektrodialysezellen durchgeführt wird, deren Kathodenraum jeweils durch eine Kationenaustauschermembran begrenzt ist, in dem man das Beschichtungsbad einer ersten Elektrodialysezelle zuführt, in der verbrauchtes und unverbrauchtes Hypophosphit durch Elektrodialyse aus dem Bad entfernt wird, in dem man das so entfernte verbrauchte und unverbrauchte Hypophosphit dem Kathodenraum einer zweiten Elektrodialysezelle zuführt, in der das Hypophosphit regeneriert wird, und in dem man das regenerierte Hypophosphit entweder der ersten oder einer dritten Elektrodialysezelle zuführt, in der das Hypophosphit durch Elektrodialyse dem Beschichtungsbad, d. h. der erneuten Verwendung zugeführt wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bereitstellung störfreier Nachschärfchemikalien in Form von aus dem für die Beschichtung vorgesehenen Metallion und dem Hypophosphit aufgebauten Salzen jeweils eine wäßrige Lösung eines Metallsalzes und eines Salzes des Hypophosphits getrennt voneinander in eine oder mehrere jeweils kathodenseitig durch eine Kationen- und anodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran begrenzte Kammern einer oder mehrerer Elektrodialysezellen geleitet wird, an die eine Potentialdifferenz anlegbar ist, die abwechselnd mit Kationen- und Anionenaustauschermembranen ausgestattet sind und deren Anoden- und Kathodenraum jeweils durch eine Kationenaustauschermembran begrenzt ist, daß durch Elektrodialyse Metallionen über die Kationenaustauschermembran und Hypophosphit über die Anionenaustauschermembran gemeinsam in eine oder mehrere Kammern überführt werden, die anodenseitig durch eine Kationen- und kathodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran begrenzt sind, und daß der Inhalt dieser Kammern dem Beschichtungsbad zugeführt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsbad in den Anodenraum einer oder mehrerer Elektrodialysezellen geleitet wird, an die eine Potentialdifferenz anlegbar ist und deren Anoden- und Kathodenraum jeweils durch eine Kationenaustauschermem-

bran begrenzt ist, daß Metallionen durch Elektrodialyse über die Kationenaustauschermembran in den Kathodenraum überführt und dort kathodisch abgeschieden werden, und daß das Hypophosphit im Anodenraum oxidiert wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsbad kontinuierlich durch die Elektrodialysezellen geleitet und der Verwendung zugeführt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils 5 bis 50% des Beschichtungsbad regeneriert und der Verwendung zugeführt werden.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Badvolumen vollständig regeneriert und dann der Verwendung zugeführt wird.

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 mit folgenden Merkmalen:

- sie weist eine oder mehrere elektrodialytische Zellen auf, an die eine Potentialdifferenz anlegbar ist;
- der Kathodenraum jeder Zelle ist durch eine Anionenaustauschermembran und der Anodenraum durch eine Kationenaustauschermembran begrenzt;

- jede Zelle weist vier nebeneinander angeordnete Kammern auf, wobei die dem Anodenraum benachbarte Kammer anodenseitig durch eine Kationenaustauschermembran und kathodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran begrenzt ist, und die dem Kathodenraum benachbarte Kammer anoden- und kathodenseitig jeweils durch eine Anionenaustauschermembran.

10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 mit folgenden Merkmalen:

- sie weist jeweils eine oder mehrere Elektrodialysezellen EDZ1, EDZ2 und gegebenenfalls EDZ3 auf, an die jeweils eine Potentialdifferenz anlegbar ist;

- die Zellen EDZ1 und EDZ3 weisen die folgende Anordnung von Anode (A), Kathode (K), Anionenaustauschermembran (AM), Kationenaustauschermembran (KM) und Kammern (K_i) auf, wobei n Werte von 1 bis 50 einnimmt:

$$A-K_1-KM-(K_1-AM-K_3-AM-K_4-KM)_n-K_5-K$$

- die Zellen EDZ2 weisen zwei Kammern auf, die den Anoden- und den Kathodenraum darstellen, und die durch eine Kationenaustauschermembran getrennt sind.

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Elektrodialysezellen EDZ4 mit folgender Anordnung von Anode (A), Kathode (K), Anionenaustauschermembran (AM), Kationenaustauschermembran (KM) und Kammern (K_i) aufweist, wobei n Werte von 1 bis 50 einnimmt:

$$A-K_1-KM-(K_2-AM-K_3-KM-K_4-AM-K_5-KM)_n-K_6-K$$

12. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Elektrodialysezellen EDZ5 mit zwei Kammern aufweist, die den Anoden- und den Kathodenraum darstellen, und die durch eine Kationenaustauschermembran getrennt sind.

13. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrodialytischen Zellen zu einer Reihe in Form eines Stapels mit monopolaren und/oder mit bipolaren Elektroden angeordnet sind.

14. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Anoden- und/oder der Kathodenraum elektrisch leitfähige und/oder elektrisch inerte Partikel aufweist.

15. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenmaterial aus Kupfer oder Edelstahl besteht.

16. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Anodenmaterial aus platinisiertem Titan besteht.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

Fig.: 1

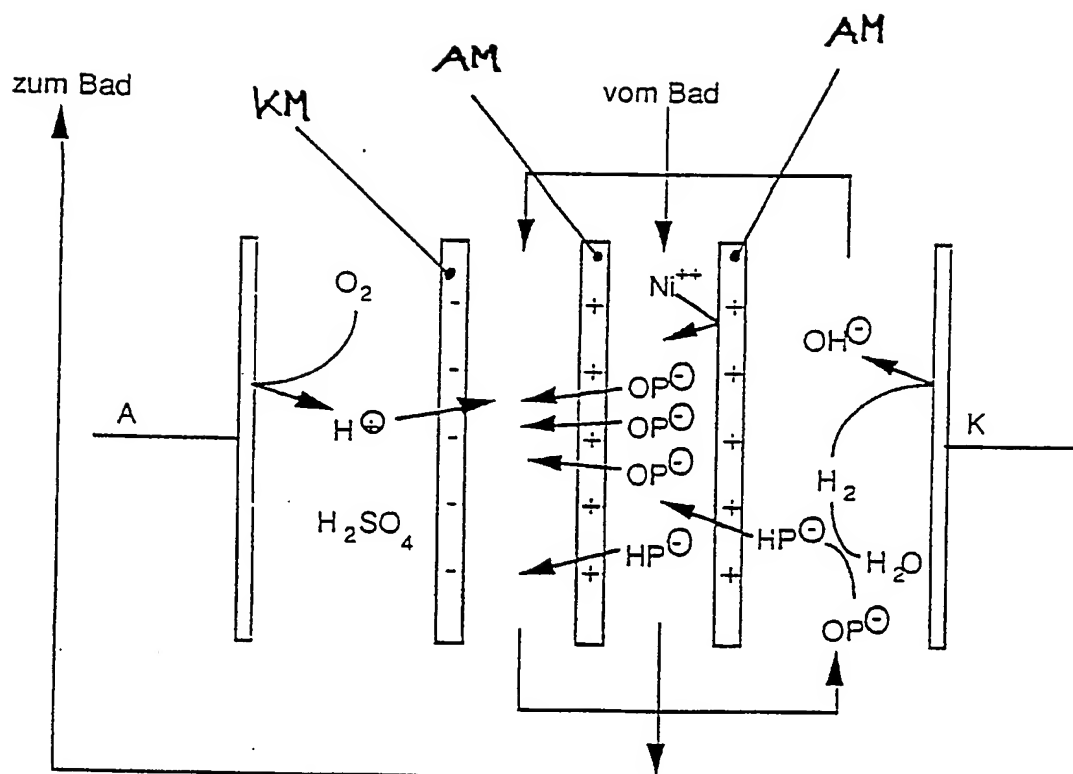


Fig. 2

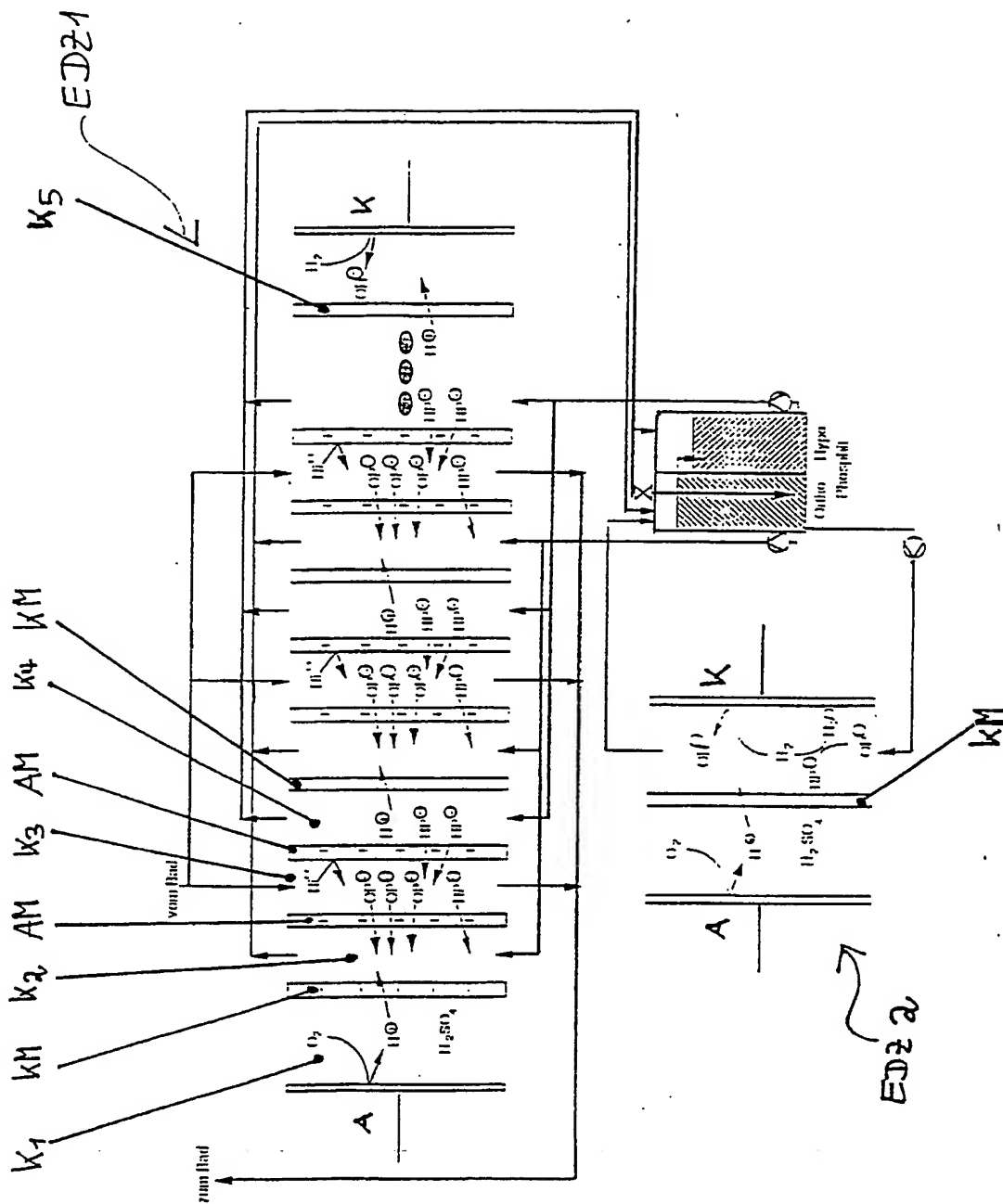


Fig.: 3

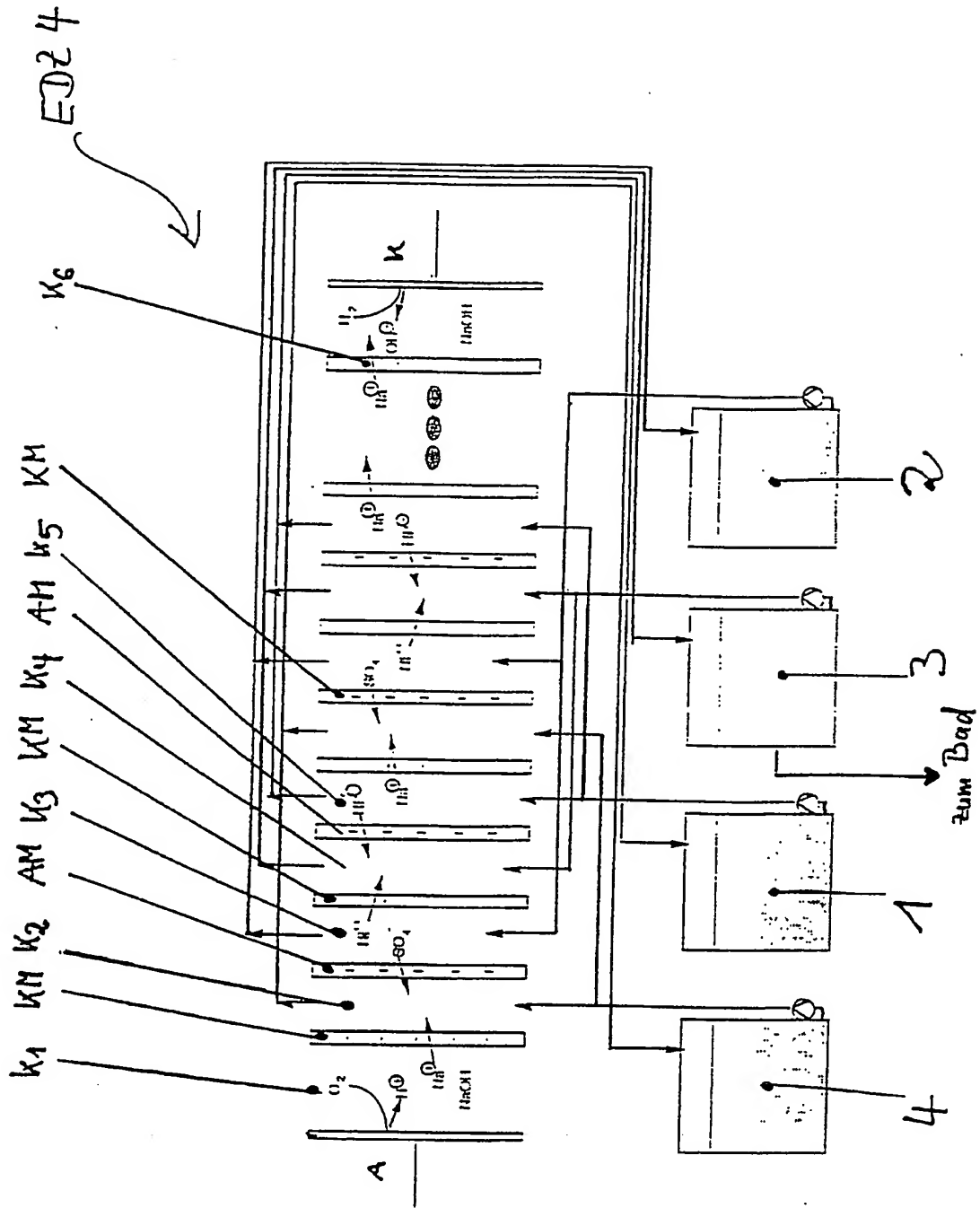
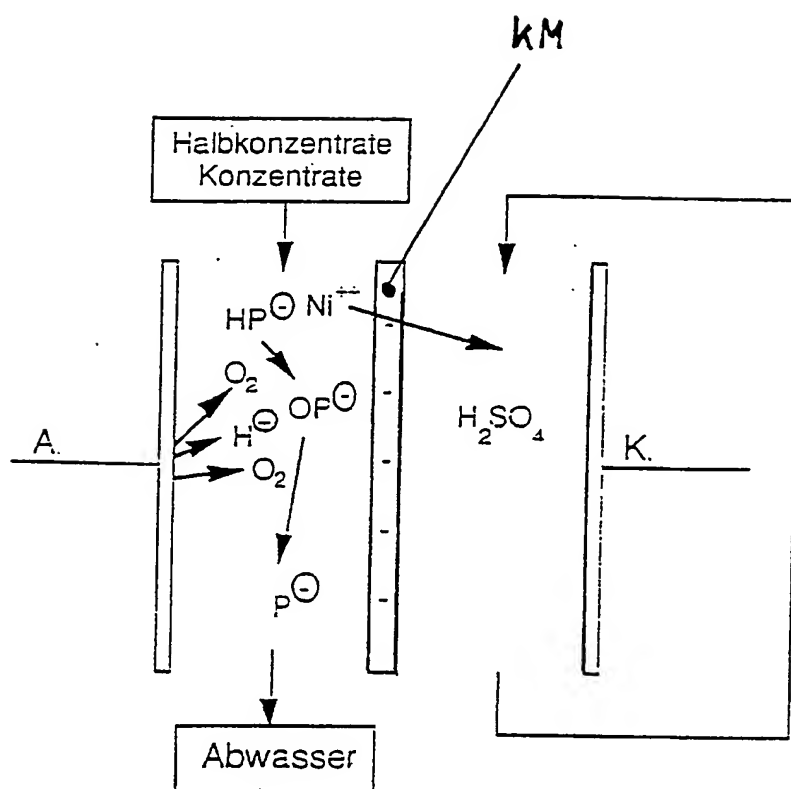


Fig.: 4



EDZ 5